# O parazofenylenach, chinonimidach i pochodnych

podał

**Dr. Ernest Bandrowski.**

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. d. 6 marca 1893;
referował członek Radziszewski.

Niniejsza praca jest dalszym ciągiem moich badań opisanych w rozprawach: „O dwufenyloparazofenylenie“ [1]) i „O pochodnych chinonimidu“ [2])
Z homologów dwufenyloparazofenylenu otrzymałem następujące:

Dwuparatolyloparazofenylen $C_6H_4(NC_6H_4.C_4H_3)_2 = C_{20}H_{18}N$ tworzy się przez utlenienie dwuparatolyloparafenylenodwuaminu [3]) w roztworze benzolowym za pomocą tlenku rtęciowego. Reakcya zaczyna się już w zwyczajnej ciepłocie, szybko przebiega podczas ogrzewania. Po odsączeniu tlenku rtęciowego i odpędzeniu benzolu pozostaje masa krystaliczna ciemno-czerwona, którą krystalizuje się albo z wyskoku albo z ligroiny.

Są to kryształki blaszkowate, barwy bronzowej, topią się w 121°, rozpuszczają się łatwo w gorącym wyskoku, eterze, chloroformie itd. W najmniejszych śladach wywołują zabarwienie niebiesko-fioletowe w kwasach: solnym, azotowym, siarkowym, octowym itd.

[1]) Rozprawy Wydz. mat.-przyr. Akad. Umiej. Tom XVII.

[2]) Rozprawy Wydz. mat.-przyr. Akad. Umiej. Tom XVIII.

[3]) Journ. f. pract. Chemie 33, 209—241.

Analiza:

0·181 gr. subst. dały 0·5536 gr. $CO_2$ i 0·1937 gr. wody czyli:

| | otrzymano | zamiast |
|---|---|---|
| | C=83·42 | 83·91 |
| | H= 6·36 | 6·29. |

Dwuortotolyloparazofenylen $C_6H_4(N.C_6H_4.CH_3)_2 = C_{20}H_{18}N_2$ (1, 2) tworzy się przez utlenienie dwuortotolyloparafenylenodwuaminu [1]) w rozczynie benzolowym zapomocą tlenku rtęciowego. Przetwór utlenienia pozostaje po odsączeniu tlenku rtęciowego i odpędzeniu benzolu jako masa ciemno-czerwona, ścinająca się zwolna w kryształy. Przekrystalizowano je z ligroiny.

Są to zbite kryształki barwy ciemno-czerwonej z pobłyskiem zielonym, metalicznym. Topią się w +86°, łatwo rozpuszczają się w zwyczajnych rozczynnikach, najmniej stosunkowo w ligroinie. W kwasach wywołują charakterystyczne zabarwienie fioletowe.

Analiza:

0·1714 gr. subst. dały 0·5288 gr. $CO_2$ i 0·0925 gr. wody czyli:

| | otrzymano | zamiast |
|---|---|---|
| | C=84·14 | 83·91 |
| | H= 5·99 | 6·29 |

Z pochodnych chinonimidu otrzymałem:

Chinonortotolylimid $C_6H_4(NC_6H_4CH_3)O = C_{13}H_{11}NO$ (1, 2) a to przez działanie tlenku rtęciowego na rozczyn benzolowy ortotolyloparamidofenolu $C_6H_4(NHC_6H_4.CH_3)(OH)$ (1, 2) [2]). Przetwór utlenienia, pozostały po odsączeniu tlenku rtęciowego i odpędzeniu benzolu, rozpuszczano w ligroinie i pozostawiano ten rozczyn swobodnemu parowaniu w zwyczajnej ciepłocie. Wydzielały się zbite kryształki blaszkowate, ściśle ze sobą pozrastane, barwy ciemno-wiśniowej z zielonym połyskiem metalicznym; topią się one w 65°, rozpuszczają się łatwo w zwyczajnych rozczynnikach, najmniej stosunkowo w ligroinie.

Analiza:

0·1659 gr. subst. dały 0·4865 gr. $CO_2$ i 0·0842 gr. $H_2O$ czyli:

| | otrzymano | zamiast |
|---|---|---|
| | C=79·97 | C=79·18 |
| | H= 5·62 | H= 5·58 |

---

[1]) Journal f. pract. Chemie 34, 57—73.

[2]) Journal f. pract. Chemie 34, 57—75.

Szczegóły powyżej podane wraz z tymi, które znajdują się w przytoczonych na wstępie rozprawach wskazują dowodnie, że 1) parafenylenodwuaminy i paraamidofenole z rodnikami aromatycznymi R w miejscu jednego atomu wodoru w grupach amidowych utleniają się pod wpływem tlenku rtęciowego na wzór hydrochinonu — utracając 2 atomy wodoru według ogólnych zrównań:

$$C_6H_4\begin{cases} NHR \\ NHR \end{cases} + O = H_2O + C_6H_4\begin{cases} NR \\ | \\ NR \end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases} NHR \\ OH \end{cases} + O = H_2O + C_6H_4\begin{cases} NR \\ | \\ O \end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + O = H_2O + C_6H_4\begin{cases} O \\ | \\ O \end{cases}$$

2) przetwory utlenienia, t. j. parazofenyleny $C_6H_4(NR)_2$ i chinonimidy $C_6H_4(NR)O$ tworzą związki homologiczne o pewnych bardzo charakterystycznych niekiedy własnościach fizycznych i chemicznych; a mianowicie:

a) Jedne i drugie tworzą ciała stałe, krystaliczne, barwy czerwonej, wiśniowej lub brunatnej, nie rozpuszczają się w wodzie, łatwo w innych rozczynnikach. Ogrzewane topią się, a w wyższych ciepłotach zupełnie się rozkładają.

b) Parazofenyleny wywołują w kwasach charakterystyczne zabarwienie szkarłatne lub fioletowe. Chinonimidy dają w tych samych warunkach rozczyny brunatne.

c) Jedne i drugie łatwo się utleniają; przetworami utlenienia są odpowiednie chinony.

d) Parazofenyleny i chinonimidy można uważać za przetwory kolejnej przemiany chinonów, a mianowicie za chinony, w których atomy tlenu zostały w części lub w całości zastąpione resztami imidoorganicznemi NR (R oznacza węglowodorową resztę aromatyczną). Stosunek ten wyraża się w następującem zestawieniu:

$$C_6H_4\begin{cases} O \\ | \\ O \end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases} N.R \\ | \\ O \end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases} NR \\ | \\ NR \end{cases}$$

Ta analogia w budowie objawia się pewnymi rysami wspólnymi w zachowaniu się chemicznem tych trzech kategoryi związków, i tak:

1) Chinonimidy i parazofenyleny ulegają, podobnie jak chinony, redukcyi przybierając po 2 atomy wodoru i przechodząc na paramidofe-

nole i parafenylenodwuaminy. Te ostatnie pozostają zatem do hydrochinonów w tym samym stosunku, jak chinonimidy i azofenyleny do chinonów:

$$C_6H_4<^{OH}_{OH} \rightarrow C_6H_4<^{NHR}_{OH} \rightarrow C_6H_4<^{NHR}_{NHR}.$$

Przetworów pośrednich, wynikających z częściowej redukcyi a odpowiadających chinhydronom nie zauważyłem; natomiast nie ulega wątpliwości, że azofenyleny łączą się na wzór chinonów z fenolami. O tych związkach mam zamiar kiedy indziej podać dokładniejsze szczegóły.

2) Chinonimidy i parazofenyleny zachowują się względem anilin jak chinony [1]). Reakcya przebiega zawsze w dwóch okresach. W pierwszym działają dwie drobiny aniliny na jedną drobinę chinonu, chinonimidu lub parazofenylenu według zrównań:

$$C_6H_4<^{O}_{O}| + 2NH_2R = C_6H_2O_2 . 2NHR + 4H$$

$$C_6H_4(NR)O + 2NH_2R = C_6H_2(NR)O(NHR)_2 + 4H$$

$$C_6H_4(NR)_2 + 2NH_2R = C_6H_2(NR)_2(NHR)_2 + 4H$$

zaś wytwarzający się wodór „in statu nascenti" bywa w drugim okresie zużytkowany do redukcyi dwóch drobin chinonu, chinomidu lub parazofenylenu na dwie drobiny hydrochinonu, paramidofenolu lub parafenylenodwuaminu tak, że reakcya działania anilin na chinony, chinonimidy i parazofenyleny, przedstawia się w następujących zrównaniach

$$3C_6H_4O_2 + 2NH_2R = C_6H_2O_2(NHR)_2 + 2C_6H_4(OH)_2$$

$$3C_6H_4O(NR) + 2NH_2R = C_6H_2O(NR)(NHR)_2 + 2C_6H_4(OH)(NHR)$$

$$3C_6H_4(NR)_2 + 2NH_2R = C_6H_2(NR)_2(NHR)_2 + 2C_6H_4(NHR)_2.$$

Przetworami działania są przeto z jednej strony: chinonodwuanilidy $C_6H_2O_2(NHR)_2$, chinonimidodwuanilidy $C_6H_2O(NR)(NHR)$ i parazofenylenodwuanilidy $C_6H_2(NR)_2(NHR)_2$, z drugiej zaś hydrochinony, paramidofenole i parafenylenodwuaminy podstawione.

Reakcye powyższe zbadałem, jak się to poniżej pokaże, dość szczegółowo a przy chinonfenylimidzie i dwufenyloparazofenylenie ilościowo [2]). Oba te związki ogrzewane z aniliną w probówce do 130° przekształcają się prawie ilościowo w myśl powyższych zrównań i tak np. z chinonfenylimidu $C_6H_4O(NC_6H_5)$ otrzymuje się dwuanilidochinonfenylimidu

[1]) Jahresbericht 1863, 15. Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 5, 851 itd.

[2]) Monatshefte f. Chemie 1888 Mai-Heft.

$C_6H_2O(NC_6H_5)(NHC_6H_5)_2$ w ilości 64·2% zamiast 66·48% a z dwufenyloparazofenylenu 59·9% zamiast 56·8% odpowiedniego anilidu $C_6H_4(NC_6H_5)_2(NHC_6H_5)_2$. Równocześnie stwierdziłem odpowiednie przetwory redukcyi, t. j. fenyloparamidofenol $C_6H_4(OH)(NHC_6H_5)$ i dwufenyloparafenylenodwuamin $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$.

Dalsze szczegóły są następujące:

Chinonimidodwuanilidy $C_6H_2O(NR)(NHR)_2$ otrzymywałem ogrzewając chinonimidy z aniliną lub paratoluidyną bądź to w probówkach i w łaźni olejowej przez pół godziny do 130°, bądź też w rozczynie wyskokowym w łaźni wodnej. W pierwszym przypadku strąca się anilid za pomocą wyskoku, w drugim wydziela się w stanie krystalicznym przy oziębieniu rozczynu. W celu oczyszczenia należy przetwór w obu razach przekrystalizować z wyskoku.

Na uwagę zasługuje fakt, iż z ortotoluidyną — anilidów otrzymać nie zdołałem.

Otrzymane w ten sposób chinonimidodwuanilidy tworzą ciała krystaliczne, barwy ceglastej, wiśniowej lub fioletowej, nie rozpuszczają się w wodzie, łatwo w gorącym wyskoku. W wyższej ciepłocie rozkładają się. W kwasie siarkowym rozpuszczają się, przybierając barwę czerwono brunatną.

1) $C_6H_2O(NC_6H_5)(NHC_6H_5)_2$ otrzymany już dawniej przez Zinkego[1]) — topi się w 196—7°.

2) $C_6H_2O(\underset{1}{N}.C_6\underset{4}{H_4}.CH_3)(NHC_6H_5)_2 = C_{25}H_{21}N_3O$ stanowi prześliczne kryształki barwy fioletowej, topi się w 135—136°.

Analiza:

9·1582 gr. subst. dały 0·4604 gr. $CO_2$ i 0.0836 gr. wody czyli

| | otrzymano | zamiast |
|---|---|---|
| | C=79·36 | C=79·15 |
| | H= 5·87 | H= 5·56 |

3) $C_6H_2O(\underset{1}{N}.C_6\underset{2}{H_4}.CH_3)(NHC_6H_5)_2 = C_{25}H_{21}N_3O$ kryształki barwy ceglastej, topią się w 134—135°.

4) $C_6H_2O((\underset{1}{N}.C_6\underset{2}{H_4}.CH_3)(\underset{1}{NH}.C_6\underset{4}{H_4}.CH_3)_2 = C_{27}H_{25}N_3O$ krótkie, słupkowate kryształki barwy wiśniowej; topią się w 176—178°.

Analiza:

0·1472 gr. subst. dały 0·4276 gr. $CO_2$ i 0·0846 gr. $H_2O$ czyli

| | otrzymano | zamiast |
|---|---|---|
| | C=79·22 | C=79·60 |
| | H= 6·38 | H= 6.14. |

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 18, 787.

5) $C_6 H_2 O(NC_6 H_4 \underset{1}{C}\underset{2}{H_3})(\underset{1}{N}HC_6 H_4 . \underset{4}{C}H_3)_2 = C_{27} H_{25} N_3 O$ kryształki barwy ciemnoczerwonej, prawie czarnej, topią się w 170°.

Parazofenylenodwuanilidy $C_6 H_2 (NR)_2 (N H R)_2$, zwane azofeninami, otrzymywałem ogrzewając którykolwiek ze znanych azofenylenów z aniliną, parą lub ortotoluidyną albo wprost do 130° w łaźni olejowej, albo też w rozczynie wyskokowym. W pierwszym przypadku opada odpowiedni dwuanilid po dodaniu wyskoku, w drugim zaś wydziela się z rozczynu w pięknych, chemicznie czystych kryształach, nadających się wprost do rozbioru. W danym razie najlepiej przekrystalizowywać je z benzolu.

Parazofenylenodwuanilidy zwane według pierwszego już dawniej poznanego [1]) azofeninami tworzą ciała krystaliczne, barwy czerwono brunatnej lub szkarłatnej, często odznaczają się połyskiem metalicznym zielonawym. Nie rozpuszczają się w wodzie, bardzo mało w wyskoku, łatwo w gorącym benzolu. Wszystkie rozpuszczają się w stężonym kwasie siarkowym dając kolor fioletowy rozmaitych odcieni; rozczyny te przybierają w pewnej ciepłocie, najczęściej około 250°, barwę błękitną lub bławatną a po rozcieńczeniu wodą okazują charakterystyczną fluoroscencyą wiśniowej barwy. Najsilniej występuje ona u pierwszego anilidu. Wszystkie anilidy zmieniają się podczas dłuższego ogrzewania z anilinami na związki rozpuszczalne w wyskoku kolorem niebieskim, niezawodnie na związki zwane indulinami.

1. $C_6 H_2 (NC_6 H_5)_2 (NHC_6 H_5)_2 = C_{30} H_{24} N_4$, pierwszy dawniej już poznany azofenin [1]). Topi się w 232°.

2. $C_6H_2(NC_6H_5)_2(\underset{1}{N}H.C_6H_4.\underset{4}{C}H_3)_2 = C_{32}H_{28}N_4$ topi się w 235°.

Analiza:

0·1643 gr· subst. dały 0·4954 gr. $CO_2$ i 0·0900 gr $H_2O$ czyli

| otrzymano | zamiast |
|---|---|
| C = 82·22 | C = 82·05 |
| H = 6·09 | H = 5·98. |

3. $C_6H_2(NC_6H_5)_2(\underset{1}{N}H.C_6 H_4 . \underset{2}{C}H_3)_2 = C_{32}H_{28}N_4$ topi się w 186—7°.

4. $C_6H_2(\underset{1}{N}.C_6H_4.\underset{4}{C}H_3)_2(NHC_6 H_5)_2 = C_{32}H_{28} N_4$ topi się w 236—7°.

---

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXI i poprzednie.

[2]) Monatshefte f. Chemie 1888 Mai.

Analiza:

0·1541 gr. subst. dały 0·466 gr. $CO_2$ i 0·082 gr. $H_2O$ czyli

| otrzymano | zamiast |
|---|---|
| C=82·47 | C=82·05 |
| H= 5·91 | H= 5·98. |

5. $C_6H_2(\underset{1}{N.C_6}H_4.\underset{2}{CH_3})_2(NHC_6H_5)_2=C_{32}H_{28}N_4$ topi się w 205—7°

6. $C_6H_2(\underset{1}{N.C_6}H_4.\underset{2}{CH_3})_2(NH.\underset{1}{C_6}H_4.\underset{4}{CH_3})_2=C_{34}H_{32}N_4$ topi się w 254 —256°.

Analiza:

0·1408 gr. subst. dały 0·422 gr. $CO_2$ i 0·0794 gr. wody czyli

| otrzymano | zamiast |
|---|---|
| C=81·73 | C=82·25 |
| H= 6·27 | H= 6·44. |

7. $C_6H_2(\underset{1}{N.C_6}H_4.\underset{4}{CH_3})_2(NH.\underset{1}{C_6}H_4.\underset{2}{CH_3})_2=C_{34}H_{32}N_4$ topi się w 208°.

8. $C_6H_2(\underset{1}{N}.C_6H_4.\underset{2}{C}H_3)_2(NH.C_6\underset{1}{H_4}.\underset{4}{C}H_3)_2=C_{34}H_{32}N_4$ topi się w 211—213°.

9. $C_6H_2(\underset{1}{N}.C_6H_4.\underset{2}{CH_3})_2(NH.\underset{1}{C_6}H_4.\underset{2}{CH_3})=C_{34}H_{32}N_4$ punkt topnienia =168°.